

## (C) WPI / Thomson

AN - 1988-026359 [04]

A - [001] 014 02& 034 041 046 072 074 076 23& 231 236 251 275 308 309 431  
440 46& 477 481 482 489 551 560 566 567 570 575 596 613 623 626 629  
647 674 688 723

- [002] 014 02& 041 046 047 048 049 050 072 074 076 23& 231 236 251 275  
308 309 431 440 46& 477 481 482 489 551 560 566 567 570 575 596 613  
623 626 629 647 674 688 723

- [003] 014 02& 034 041 046 047 066 067 072 074 076 23& 231 236 251 27&  
275 308 309 431 440 46& 477 481 482 489 551 560 566 567 570 575 596  
613 623 626 629 647 674 688 723

- [004] 014 02& 034 041 046 047 072 074 076 081 083 23& 231 236 251 27&  
275 308 309 431 440 46& 477 481 482 489 551 560 566 567 570 575 596  
613 623 626 629 647 674 688 723

- [005] 014 02& 034 041 046 047 072 074 076 23& 231 236 251 27& 275 28&  
308 309 431 440 46& 477 481 482 489 54& 551 560 566 567 570 575 58&  
596 613 623 626 629 647 674 688 723

AP - JP19860003510 19860113; [Based on JP62288633 A 000000000]

CPY - TOFU

DC - A17 A32  
- P73

DR - 5086-U

DW - 198804; 199339

IC - C08J5/04; B29K105/08; B29K23/00; C08L23/00

IN - IBA Y; INOUE H; IZUMI T; MIYAZAKI M; OHORI N

KS - 0011 0226 0232 0233 0234 0235 0239 0241 0242 0246 0247 0248 0374 0495  
0544 0789 1983 1996 2213 2434 2491 2524 2527 2534 2628 2632 2654 2691  
2723 2734 2744 2848 2853 3020 3151 3155 3158 3319

LNKA- 1988-011917; 1988-019877

MC - A04-G01B A08-R03A A11-B05 A11-B09C A12-S08C

PA - (TOFU ) TOA NENRYO KOGYO KK

PN - JP62288633 A 19871215 DW198804  
JP5062894B B 19930909 DW199339

PR - JP19860003510 19860113

XIC - C08J-005/04; B29B-011/16; B29B-015/10; B29K-105/08; B29K-023/00;  
B32B-005/00; C08L-023/00; D06M-101/00; D06M-101/40; D06M-015/21;  
D06M-015/227

AB - Material is obt'd. by impregnating polyolefin resin into continuous  
carbon fibre bundle formed of bundled carbon fibre monofilaments, and  
coating it with the same polyolefin resin.  
Specifically, the continuous carbon fibre bundle has pore ratio 5-50%.  
As the polyolefin resin, high density polyethylene, low density  
polyethylene, linear low density polyethylene, ethylene-vinyl acetate,  
ethylene-ethylacrylate, polypropylene, etc. are used. As the carbon  
fibre, pitch type or polyacrylonitrile type carbon fibre and graphite  
fibre can be used. Pref. carbon fibre bindle is mfd. by bundling  
1000-3000 monofilaments with dia. 5-15 microns.

- USE/ADVANTAGE :

The polyolefin coated carbon fibre strand can be used for  
reinforcement of pipe, cable, etc., cloth, mat or filling of pore like  
part, and plaited cord, rope, etc. for marine, civil engineering,  
building and industrial uses, because of its easy to handle property,

good bending property and easy post fabricating property.

AW - EVA POLYETHYLENE@ LDPE HIGH DENSITY LLDPE LOW LINEAR POLYVINYL ACETATE  
 AWW - EVA POLYETHYLENE@ LDPE HIGH DENSITY LLDPE LOW LINEAR POLYVINYL ACETATE  
 ICAI- B29B11/16; B29B15/10; B32B5/00; C08J5/04; D06M15/227  
 ICAN- B29K105/08; B29K23/00; D06M101/00; D06M101/40  
 ICCI- B29B11/16; B29B15/10; B32B5/00; C08J5/04; D06M15/21  
 INW - IBA Y; INOUE H; IZUMI T; MIYAZAKI M; OHORI N  
 IW - BEND CONTINUOUS CARBON FIBRE POLYOLEFIN RESIN COMPOSITE MATERIAL  
 OBTAIN IMPREGNATE BUNDLE COATING  
 IWW - BEND CONTINUOUS CARBON FIBRE POLYOLEFIN RESIN COMPOSITE MATERIAL  
 OBTAIN IMPREGNATE BUNDLE COATING  
 NC - 1  
 NPN - 2  
 OPD - 1986-01-13  
 PAW - (TOFU ) TOA NENRYO KOGYO KK  
 PD - 1987-12-15  
 TI - Bendable continuous carbon fibre-polyolefin resin composite material -  
 obtd. by impregnating continuous carbon fibre bundle with polyolefin  
 resin, and coating it with same resin

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-288633

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月15日

C 08 J 5/04  
B 29 B 11/16  
D 06 M 15/227  
// B 29 B 15/10  
B 32 B 5/00  
B 29 K 23:00

C E S

7206-4F  
7206-4F  
6768-4L  
7206-4F  
B-7199-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 連続炭素繊維とポリオレフィン樹脂との複合材料

⑯ 特 願 昭61-3510

⑰ 出 願 昭61(1986)1月13日

⑱ 発 明 者	宮 崎	誠	坂戸市柳町4-3
⑱ 発 明 者	井 上	寛	埼玉県入間郡三芳町北永井852-77
⑱ 発 明 者	大 堀	尚 宏	東京都大田区南雪谷1-20-1
⑱ 発 明 者	伊 庭	良 知	東京都大田区南雪谷1-20-2
⑱ 発 明 者	泉	孝 幸	埼玉県入間郡大井町緑ヶ丘2丁目15の12
⑰ 出 願 人	東亜燃料工業株式会社		東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
⑱ 代 理 人	弁理士 倉 橋	暎	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

連続炭素繊維とポリオレフィン樹脂との  
複合材料

2. 特許請求の範囲

- 1) 炭素繊維モノフィラメントを複数本束ねて形成される連続炭素繊維束にポリオレフィン樹脂を含浸させ、被覆して成る連続炭素繊維複合材料。
- 2) 連続炭素繊維束は空隙率が5%以上とされる特許請求の範囲第1項に記載の連続炭素繊維複合材料。
- 3) 空隙率が5～50%である特許請求の範囲第2項記載の連続炭素繊維複合材料。
- 4) ポリオレフィン樹脂は、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDP)、エチレンビニルアセテート(EVA)、エ

チレンエチルアクリレート(EEA)、ポリプロピレン(PP)等である特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかの項に記載の連続炭素繊維複合材料。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、一般には炭素繊維複合材料に関し、特に、連続炭素繊維とポリオレフィン樹脂との複合材料に関するものである。本発明に係る炭素繊維複合材料は、炭素繊維束の取扱い性に優れ、且つ屈曲性が良く賦形化が良好であるという特性を有し、特に土木、ケーブルの補強用材料として好適に使用し得、又後加工特性が良いことから種々の用途に使用し得るものである。

従来の技術及び問題点

炭素繊維を素材とした、軽量で且つ高強度、高弾性率の複合材料が種々の分野で注目を浴び、様々な炭素繊維強化複合材料が開発されている。

しかしながら、これら従来の炭素繊維強化複合

材料は、複雑な形状の樹脂複合体を製造するべく、射出成形法、圧縮成形法等に好適なように熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂に、その充填物とし炭素繊維を混入したものであり、従つて炭素繊維は短繊維及びチヨツブド繊維として使用され、本来炭素繊維が有する連続長繊維の強度を十分には発現していない。

従来、連続炭素繊維は、強度並びに軽量性から各種スポーツ用品、航空宇宙用構造材及び各種部品等に用いられてきたが、斯る物品は細径の連続炭素繊維モノフィラメントを500～10000本束ねて繊維束を形成し、該繊維束を単独で又は複数本束ねて一緒に樹脂浴中に浸漬し、該繊維束に完全に樹脂を含浸させ、その後所定の形に賦形し、完全に硬化させる製造方法にて作製された。このような製造方法は、複雑な製造工程及び糸扱いの難しさが問題とされ、又製造コストが必然的に高くなり、該炭素繊維複合材料の用途範囲は限定されていた。

又、従来ブルトルージョン法等により、不飽和

更に、本発明者等は、研究実験を行なつた結果、連続炭素繊維複合材料の屈曲性能及び糸扱性は、連続炭素繊維束が繊維束内に所定の空隙を有することが重要であることを見出した。

本発明は上記新規な知見に基づきなされたものである。

#### 発明の目的

本発明の目的は、糸扱いが極めて容易で且つ屈曲特性に優れた連続炭素繊維複合材料、つまり連続炭素繊維とポリオレフィン樹脂との複合材料を提供することである。

#### 発明の要約

要約すれば、本発明に従えば、連続炭素繊維束をポリオレフィン樹脂にて被覆して成る連続炭素繊維複合材料が提供される。本発明に好ましい実施態様によると、連続炭素繊維束は空隙率が5%以上とされる。

次に、本発明に係る連続炭素繊維複合材料について更に詳しく説明する。該連続炭素繊維複合材料は次の如くにして製造し得る。

ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を用いて作られる樹脂含浸連続炭素繊維複合材料は屈曲性能が劣っており、繊維が折れるか又は屈曲後賦形せずに繊維束が戻ってしまうかのいずれかであつた。そのために、連続炭素繊維複合材料の用途として土木、建築、各種ケーブル補強材、各種工業用部品等が期待されているが、十分な成果を得るまでには至っていない。又、特に土木、建築の分野では、未硬化樹脂含浸連続炭素繊維を賦形化し、その後硬化させる従来の工法では、現場施工が難しく且つ又大規模製品を効率的に硬化させるのが難しい等の理由により連続炭素繊維を幅広く用いることはなされていない。

本発明者等は、連続炭素繊維を容易に賦形化でき、且つコスト的にも安価なものを開発する為に鋭意検討を行なつた結果、連続炭素繊維ストランドを熱可塑性樹脂としてポリオレフィン樹脂にて比較的薄肉にて被覆化することにより糸扱いが極めて容易で且つ屈曲しても折れることのない連続炭素繊維束が得られることを見出した。

本発明に係る連続炭素繊維複合材料を製造するに際し、細径の連続炭素繊維モノフィラメントを束にした繊維束が使用される。炭素繊維束としては市場にて入手し得るビツチ系、PAN系等の種々の炭素繊維並びに黒鉛繊維を使用し得る。連続炭素繊維束は直径5～15μmのモノフィラメントを500～100000本束ねて用いることができるが、本発明では繊維束への樹脂の薄肉被覆を考慮すると、モノフィラメント1000～30000本を束ねて作製された繊維束が好適である。

又、繊維束に対しては、取り扱いを容易とし劣化を防止するために、サイジング(サイズ剤処理)が施されるが、サイズ剤は通常の任意のものを使用することができ、エポキシ系、エステル系等モノフィラメントの集束性の良いものが選択される。又、サイジング処理量としては0.5～5%、好ましくは1～3%とされる。

上記連続炭素繊維束は、第1図に図示されるように、繊維束の供給源1から樹脂含浸槽2へと連

統的に供給される。樹脂含浸槽2内には樹脂含浸溶液Lが収納されており、該溶液は、ポリオレフィン樹脂を有機溶剤に溶解して調製されるのが好適である。

又、ポリオレフィン樹脂としては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、エチレンビニルアセテート(EVA)、エチレンエチルアクリレート(EEA)、ポリプロピレン(PP)、ポリプロピレン共重合体等を使用することができる。有機溶剤としては、キシレン、トルエン、デカリン、テトラリン、ヘプタン、オクタン、デカン等を使用することができる。

連続炭素繊維束は、上記含浸槽2内を所定の速度、一般に0.1~50m/minにて通系され、繊維束表面から内部へと樹脂が含浸される。該繊維束は乾燥炉5へと送給される。該乾燥炉5にて溶媒は除去され本発明に係るポリオレフィン樹脂が薄肉状で被覆された連続炭素繊維複合材料

に繊維束内部に浸透して完全含浸の状態では十分な屈曲性を得ることができず、繊維束内部にはある程度空隙を保持することが好しいことを見出した。下記式で示される空隙率( $\epsilon$ )を用いると、該空隙率は、5%以上が好しく、更に好ましくは5~50%である。

$$\epsilon = [1 - \{(1 - w) / d_c + w / d_p\} d_r] \times 100\%$$

ここで、 $d_c$ ：炭素繊維の密度

$d_p$ ：ポリオレフィン樹脂の密度

$d_r$ ：複合材の密度

$w$ ：ポリオレフィン樹脂重量分率

であり、ポリオレフィン樹脂重量分率( $w$ )は焼成炉にて窒素ガス雰囲気下800℃、12時間焼成することによりその重量減少から求めた。

#### 発明の効果

本発明によるポリオレフィン被覆連続炭素繊維ストランドは糸扱い性に優れ且つ屈曲性に優れており、後加工が容易に達成され、従つて各種用途に幅広く使用し得るという特徴を有する。

が形成される。

上述の構成とされる本発明に係る連続炭素繊維複合材料は、比較的安価で且つ適度な剛性を有し、更に耐摩耗、繰返し曲げ疲労性が良いという特徴を有する。

ポリオレフィン樹脂の連続炭素繊維束への薄肉被覆方法としては、上記含浸方法以外に、第2図に図示するように、クロスヘッドダイ11を有する押し機10を用いる方法もある。該方法によると、溶融したポリオレフィン樹脂をダイ11中へと押し機10にて注入しながら連続炭素繊維束を通系することによつて所定断面形状を有した連続炭素繊維複合材料が得られる。

上記いずれの方法によつても、本発明の連続炭素繊維複合材料においては、連続炭素繊維束に付着する樹脂付着量は、十分な屈曲性と糸のバラケが生じない複合材料を提供する上から重要であり、好ましくは炭素繊維に対して20~1000wt%、更に好しくは30~300wt%である。又、本発明者等の研究によると、樹脂が完全

本発明に係る炭素繊維複合材料のいくつかの代表的用途を例示すると、

- ①円筒状の棒、パイプ等に巻きつけることが可能であり、管材、ケーブルの補強等に使用し得る。
- ②2つ折りが可能であり、布、マット、或は孔状部分への充填等に好適に使用し得る。
- ③繊維化が容易で裁断しても、縁部がバラけることがなく、織物等に加工し、クロス、マット等に広く使用される。
- ④組ひも、ロープ状の加工が容易に行な得、又上述のように裁断しても切断部がバラけることがなく、海洋、土木、建築、産業材料用の組ひも、ロープ等に好適に使用される。

次に本発明に係る連続炭素繊維複合材料を実施例について更に説明する。

#### 実施例1

本実施例においては、連続炭素繊維として、東レ社製T-300-6000-50Bを使用しポリオレフィン樹脂としてポリエチレン(NUC-

9025)を使用した。又、本実施例では、第2図に示すクロスヘッドダイ11を有する押出し機10を用い、溶融した前記ポリエチレンをダイ11中へと押出し機10にて注入しながら前記連続炭素繊維束を通糸することによつて連続炭素繊維のポリエチレン被覆を行なつた。この時、クロスヘッドダイ11の径は1mm、ダイ温度を230℃で、炭素繊維束の通糸速度を20m/minとした。成形された連続炭素繊維複合材料の径は1.2mmであり、その断面形状は大略円形であつた。物性は表1に示す通りであつた。

#### 実施例2

クロスヘッドダイの径を2mmとした他は実施例1と同様に成形を行なつた。成形された連続炭素繊維複合材料の径は2.1mmであり、その断面形状は大略円形であつた。物性は表1に示す通りであつた。

#### 実施例3

通糸速度を60m/minとした他は実施例1と同様に成形を行なつた。成形された連続炭素繊維

実施例1と同様に成形を行なつた。成形された連続炭素繊維複合材料の径は1.2mmであり、その断面形状は大略円形であつた。物性は表1に示す通りであつた。

#### 比較例1

クロスヘッドダイの径を3.0mmとした以外は実施例1と同様に成形を行なつた。成形された連続炭素繊維複合材料の径は3.1mmであり、その断面形状は大略円形であつた。物性は表1に示す通りであつた。

#### 実施例7

本実施例は第1図に示す含浸装置を用いて行なつた。ポリオレフィン樹脂としてはポリエチレン(NUC-9025)を用い、該ポリエチレンをキシレンに120℃で溶解し20wt%の樹脂含浸溶液を調製した。該溶液を含浸槽2に入れ、120℃に加温し、実施例1で使用したと同じ炭素繊維束を2m/minで通糸した。成形品の断面形状は楕円形状とされ、長径は1.5mm、短径は1.1mmであり、物性は表2に示す通りで

連続炭素繊維の径は1.0mmであり、その断面形状は大略円形であつた。物性は表1に示す通りであつた。

#### 実施例4

ポリエチレンの代りにエチレンビニルアセテート共重合体(NUC-8450)を用いた。他は実施例1と同様に成形を行なつた。成形された連続炭素繊維複合材料の径は1.1mmであり、その断面形状は大略円形であつた。物性は表1に示す通りであつた。

#### 実施例5

ポリエチレンの代りにエチレンエチルアクリレート共重合体(DPDJ-6182)を用いた。他は実施例1と同様に成形を行なつた。成形された連続炭素繊維複合材料の径は1.1mmであり、その断面形状は大略円形であつた。物性は表1に示す通りであつた。

#### 実施例6

ポリエチレンの代りにポリプロピレン(J-209)を用い、ダイ温度を245℃とした。他はあつた。

#### 実施例8

ポリエチレンの代りにエチレンビニルアセテート共重合体(DQDJ-7197)を用いた。他は実施例7と同様にして成形を行なつた。物性は表2に示す通りであつた。

#### 実施例9

ポリエチレンの代りにエチレンエチルアクリレート共重合体(NUC-6070)を用いた。他は実施例7と同様にして成形を行なつた。物性は表2に示す通りであつた。

#### 比較例2

ポリエチレンの代りにビニルエステル樹脂(リボキンR-802)を用い、含浸槽2の後に引抜ダイを設置し、引抜成形を行なつた。引抜ダイの径は1mmとされた。他は実施例7と同様にして成形を行なつた。成形された連続炭素繊維複合材料の断面形状は円形状とされ、径は1mmであり、物性は表2に示す通りであつた。

#### 比較例3

ビニルエステル樹脂の代りにエポキシ樹脂（エポコート828）を用い、他は比較例2と同様にして引抜き成形を行なった。成形された連続炭素繊維複合材料の断面形状は円形状とされ、径は1mmであり、物性は表2に示す通りであつた。

#### 比較例4

実施例9で得られた成形品を再度比較例2で使した引抜きダイを用いて引抜き成形を行なった。成形された連続炭素繊維複合材料の断面形状は円形状とされ、径は1mmであり、物性は表2に示す通りであつた。

表1、2において、引張強度及び屈曲性は次の如くにして測定された。

引張強度は、第3図及び第4図に図示されるように、二つのローラに成形された連続炭素繊維複合材料の両端を巻付け、インストロン社製引張試験機により破断強度を測定した。表示法としては破断時の絶対強度をもつて表した。

屈曲性は、第5図に図示されるように、直径80mmの紙管に一端を粘着テープにて固定し、数

回巻きつけ、他端を50cm垂らした時に巻戻りが起きないものを屈曲性良好（○）とし、巻戻るものを不良（△）、巻き付ける時に折れる等巻き付けができないものを（×）として評価した。

表1

実験No.	樹脂重量分率(%)	空隙率(%)	引張強度(kg)	屈曲性
実施例1	0.621	18.8	24.5	○
2	0.875	5.5	20.3	○
3	0.458	24.2	28.3	○
4	0.512	17.2	29.4	○
5	0.503	18.1	27.2	○
6	0.598	19.5	20.1	○
比較例1	0.942	2.6	19.8	△

表2

実験No.	樹脂重量分率(%)	空隙率(%)	屈曲性
実施例7	0.582	28.8	○
8	0.367	30.2	○
9	0.289	28.5	○
比較例2	0.313	0	×
3	0.298	0	×
4	0.275	1.9	△

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る連続炭素繊維複合材料の一つの製造方法を示す概略図である。

第2図は、本発明に係る連続炭素繊維複合材料の他の製造方法を示す概略図である。

第3図及び第4図は、連続炭素繊維複合材料の引張強度試験方法を示す側面図及び正面図である。

第5図は、連続炭素繊維複合材料の屈曲性試験方法を示す正面図である。

2：樹脂含浸槽

5：乾燥炉

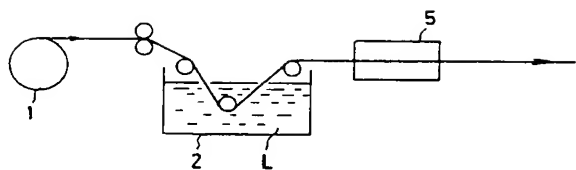
10：押出し機

11：クロスヘッドダイ

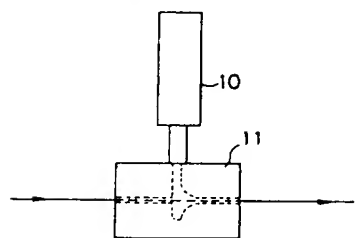
代理人 弁理士 倉橋 暎

代理人 弁理士 久保田 朋平

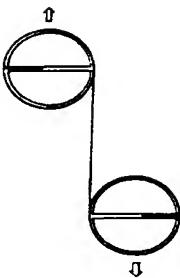
第 1 図



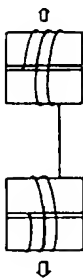
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

